

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. August 2001 (30.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/63006 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 28/00,
4/02

Robert [DE/DE]; Englerthstrasse 10, 52134 Herzogenrath
(DE). CAO, Xueqiang [CN/DE]; Wiesenstrasse 8, 52428
Jülich (DE). STÖVER, Detlev [DE/DE]; Taubenforst 9,
82382 Niederzier (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01235

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Februar 2001 (06.02.2001)

(74) Anwalt: GILLE HRALB STRUCK NEIDLEIN
PROP ROOS; Brucknerstrasse 20, 40593 Düsseldorf
(DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 08 861.9 25. Februar 2000 (25.02.2000) DE

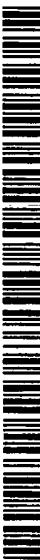
Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH
[DE/DE]; Leo-Brandt-Strasse, 52428 Jülich (DE).

Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIETRICH, Markus
[DE/DE]; Martinusstrasse 3, 52428 Jülich (DE). VASSEN,



(54) Title: COMBINED HEAT INSULATING LAYER SYSTEMS

(54) Bezeichnung: KOMBINIERTE WÄRMEDÄMMSCHICHTSYSTEME

(57) **Abstract:** The invention relates to a structural element that is provided with a heat insulating layer on its surface. Said heat insulating layer comprises an upper and a lower zone, the lower zone being disposed between the structural element and the upper zone. The lower zone consists entirely or mainly of YSZ or of a glass-metal composite material. The upper zone consists entirely or mainly of a material that has a stable phase at temperatures far above 1200 °C. The inventive structural element can be used at temperatures far above 1200 °C.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Bauteil mit einer Wärmedämmsschicht auf seiner Oberfläche. Die Wärmedämmsschicht umfasst einen unteren und einen oberen Bereich. Der untere Bereich befindet sich zwischen dem Bauteil und dem oberen Bereich. Der untere Bereich besteht ganz oder überwiegend aus YSZ oder einem Glas-Metall-Kompositwerkstoff. Der obere Bereich besteht ganz oder überwiegend aus einem Werkstoff, der eine stabile Phase bei Temperaturen deutlich über 1200 °C zeigt. Das Bauteil kann bei Temperaturen deutlich über 1200 °C verwendet werden.

WO 01/63006 A1

Kombinierte Wärmedämmsschichtsysteme

Die Erfindung betrifft ein Bauteil mit einer Wärmedämm-
schicht, welches bei hohen Temperaturen eingesetzt wer-
5 den kann. Ein bekanntes Beispiel für ein solche Bau-
teile stellen Teile einer Gasturbine dar.

10 Zur Erhöhung des Wirkungsgrades stationärer und flie-
gender Gasturbinen werden heute immer höhere Gastempe-
raturen in den zugehörigen Maschinen angestrebt. Hierzu
werden Bauteile der Turbinen mit Wärmedämmsschichten
versehen, die in der Regel aus mit Y_2O_3 teilstabili-
siertem Zirkonoxid (YSZ) bestehen. Eine Haftvermittler-
schicht aus einer MCrAlY-Legierung (M = Fe, Co, Ni)
15 zwischen dem Substrat und der Wärmedämmsschicht dient
hauptsächlich dem Oxidationsschutz des Substrates sowie
der besseren Haftung der durch thermisches Spritzen auf
das Substrat aufgebrachten YSZ-Keramikschicht. Alterna-
tiv kann auch eine Aluminidschicht als Haftvermittler-
schicht verwendet werden. Diese kann durch Aluminium-
20 diffusion in die Substratoberfläche erzeugt werden.

25 Mit Wärmedämmsschicht-Systemen können heute für lange
Betriebszeiten Oberflächentemperaturen der Turbinenbau-
elemente bis zu 1200°C realisiert werden. Eine weitere
Erhöhung auf über 1300°C wird angestrebt, ist jedoch
mit den gängigen Wärmedämmsschicht-Systemen nicht reali-
sierbar. Aus diesem Grund wird weltweit nach neuen Lö-
sungen gesucht, die das teilstabilisierte Zirkonoxid
30 ablösen könnten.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer

Wärmedämmsschicht, die für den Einsatz bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C geeignet ist.

5 Die Aufgabe der Erfindung wird durch eine Wärmedämmsschicht gelöst, die die Merkmale des ersten Anspruchs aufweist. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

10 Das anspruchsgemäße Bauteil weist an seiner Oberfläche eine Wärmedämmsschicht auf. Die Wärmedämmsschicht umfasst einen unteren und einen oberen Bereich. Der untere Bereich befindet sich zwischen dem eigentlichen Bauteil und dem oberen Bereich. Der untere Bereich besteht ganz oder überwiegend aus stabilisiertem ZrO₂ oder einem Glas-Metall-Kompositwerkstoff. Der obere Bereich besteht ganz oder überwiegend aus einem Werkstoff, der eine stabile Phase bei Temperaturen von 0°C bis 15 wenigstens 1200°C aufweist. Eine stabile Phase im Sinne der Erfindung liegt vor, wenn im angegebenen Temperaturintervall keine Phasenumwandlung stattfindet, die mit einer sprunghaften Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten gekoppelt ist.

20 25 Der untere Bereich weist insbesondere einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als der obere Bereich auf. Es hat sich gezeigt, dass dann in der Praxis stabile Wärmedämmsschichten hergestellt werden können.

30 In einer verbesserten Ausführungsform der Erfindung befindet sich die Wärmedämmsschicht auf einer Haftvermitt-

lerschicht.

5 Der untere Bereich wird beispielsweise durch eine Schicht gebildet, die im folgenden Kontaktsschicht genannt wird. Sie besteht aus YSZ oder aus Glas-Keramik-Kompositwerkstoffen

10 Es hat sich gezeigt, dass Rauhigkeiten der Oberfläche, auf die eine Wärmedämmsschicht aufgebracht ist, mechanische Spannungen in der Wärmedämmsschicht verursachen. Regelmäßig sind diese mechanischen Spannungen maßgeblich für auftretende Defekte in der Wärmedämmsschicht verantwortlich. Bei der Wahl des Materials der Kontaktsschicht ist daher bevorzugt auf einen großen 15 thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu achten, da mechanische Spannungen gering gehalten werden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Wärmedämmsschicht sollte wenigstens im unteren Bereich wenigstens 10×10^{-6} K⁻¹ betragen, um das Auftreten von geringen 20 mechanischen Spannungen zu erreichen.

25 Die Kontaktsschicht ist insbesondere wenigstens 50 µm, bevorzugt wenigstens 100 µm dick, um die vorgenannte gewünschte Wirkung zu erzielen.

30 Damit die Kontaktsschicht nicht zu hohen Temperaturen ausgesetzt ist, befindet sich über dem unteren Bereich der obere Bereich mit der geringen Wärmeleitfähigkeit. Die Dicke dieses Bereichs ist so dick zu wählen, dass der untere Bereich hinreichend gegenüber der Temperatur

geschützt wird.

Der obere Bereich kann ebenfalls in Form einer Schicht vorliegen, die im folgenden Deckschicht genannt wird.

Als Material für die Deckschicht bzw. den oberen Bereich kommen prinzipiell alle Werkstoffe in Frage, die vor allem die Kriterien der Phasenstabilität und der niedrigen Wärmeleitfähigkeit erfüllen. Beispiele hierfür sind vollstabilisiertes kubisches Zirkonoxid, Oxide mit Perowskitstruktur oder Pyrochlorstruktur wie z.B. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oder $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, oder auch dotierte Varianten dieser Werkstoffe. Die beispielhaft genannten Werkstoffe weisen die gewünschte niedrige Wärmeleitfähigkeit sowie die gewünschte stabile Phase bei der angestrebten Betriebstemperatur von über 1200 °C auf.

Die Schichten können durch verschiedene Verfahren aufgebracht werden, wie zum Beispiel LPPS (Low pressure plasma spraying), APS (Air plasma spraying) und EB-PVD (Elektron beam physical vapor deposition). Andere Verfahren sind jedoch grundsätzlich ebenfalls möglich.

Bei der Auswahl der Werkstoffe ist besonderes auch auf Thermozyklierbarkeit zu achten. Darunter wird die Beständigkeit gegenüber extremer zyklischer Temperaturwechselbeanspruchung verstanden. Ein frühzeitiges Versagen beim Thermozyklieren tritt in Schichtsystemen häufig aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Werkstoffe auf. Beim Aufheizen und Abkühlen der Schichten entstehen thermische Spannungen, die zur Schädigung und zum Versagen des Gefüges führen können. Der thermische Ausdeh-

nungskoeffizient erreicht bei den verwendeten Substratwerkstoffen und der Haftvermittlerschicht mit ca.

$14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ einen für keramische Systeme hohen Wert. Das gängige Wärmedämmeschicht-Material YSZ weist einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf.

Als Substratwerkstoff wird der Werkstoff bezeichnet, auf den die Wärmedämmeschicht gegebenenfalls inklusive der Haftvermittlerschicht aufgebracht wird.

Bei gleicher Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmeschicht und gleicher Schichtdicke führen höhere Oberflächentemperaturen auch zu höheren Temperaturen an der Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht und dem Substratwerkstoff. Auch diese Temperatursteigerung führt in den aktuellen Wärmedämmeschicht-Systemen zur Schädigung des Verbundes. Beim erfindungsgemäßen Wärmedämmeschicht-System ist deshalb auf eine geringe Wärmeleitfähigkeit sowohl im unteren als auch im oberen Bereich geachtet worden. Je höher die Wärmeleitfähigkeit des oberen Bereichs ist, desto dicker muss der Bereich sein. Da auch das Material des unteren Bereichs (Kontaktschicht) nur begrenzte thermische Stabilität aufweisen kann, muss die gute Wärmedämmung besonders für den oberen Bereich (Deckschicht) gelten.

Das gemäß Stand der Technik eingesetzte YSZ unterliegt bei Temperaturen über 1200°C einer Phasenumwandlung, die zur Schädigung der Schicht führen kann. Diese Problem ist erfindungsgemäß durch Vorsehen des oberen Bereichs gelöst worden. Bei dem Werkstoff ist daher auf Phasenstabilität bis zu den gewünschten Einsatztemperaturen, möglichst sogar bis zum Schmelzpunkt zu achten.

Bisher wurde noch kein Werkstoff gefunden, der sämtlich gewünschten Eigenschaften in ausreichendem Maße miteinander verbindet. Einige Materialien erfüllen jedoch eine oder zwei der Voraussetzungen. Die Erfindung be-
5 ruht daher auf dem Gedanken, verschiedene keramische Materialien in einem Schichtsystem zu kombinieren.

Hierbei weist das Material in Kontakt zur Haftvermitt-
10 lerschicht einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und eine Schadenstoleranz auf, die die Thermozyklier-
barkeit gewährleistet, während das Material an der Oberfläche der Schicht die nötigen Eigenschaften wie z.B. Phasenstabilität aufweist, um Temperaturen über 1200°C zu widerstehen.

15 Die erfindungsgemäße Idee wird wie folgt umgesetzt:

1) Mehrschichtiges System (Multilayer)

Eine Wärmedämmsschicht besteht aus einer Kontakt-
schicht und einer Deckschicht. Die Kontaktsschicht be-
findet sich zwischen der Haftvermittlerschicht und
20 der Deckschicht.

2) Gradierte Schicht

Eine Wärmedämmsschicht weist einen Konzentrationsgra-
dienten auf. Das Verhältnis zweier Werkstoffe verän-
dert sich innerhalb der Wärmedämmsschicht kontinuier-
lich.

25 Kombinationen von 1) und 2) sind möglich.

Ausführungsbeispiele:

30 1. Wärmedämmsschicht aus YSZ und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Zum Plasmaspritzen geeignete YSZ-Pulver und MCrAlY-Pulver (Haftvermittlerschicht) sind industriell verfügbar. Das $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Pulver wird über Sprühtrocknung einer wässrigen $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ - und $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung mit anschließendem Kalzinieren bei 1400°C hergestellt. Schließlich wird mittels LPPS die Haftvermittlerschicht auf den Substratwerkstoff, der aus einer Nickel-Basislegierung besteht, aufgebracht. Anschließend wird mittels EB-PVD zuerst eine 0,05 - 0,2 mm dicke YSZ-Schicht als Kontaktsschicht auf die Haftvermittlerschicht aufgebracht. Anschließend wird mittels EB-PVD eine Pyrochlorschicht als Deckschicht mit einer Dicke von wenigstens 0,1 mm aufgebracht.

15

2. Gradierte Wärmedämmsschicht aus Glas-Metall-Komposit und kubischem Zirkonoxid

Kubisches Zirkonoxidpulver und ein Haftvermittlerschicht-Pulver sind industriell verfügbar. Durch Vermischen und Vermahlen von feinstem Glaspulver mit Haftvermittlerschicht-Pulver wird das Pulver des Glas-Metall-Komposit hergestellt.

20

Zuerst wird die Haftvermittlerschicht mittels LPPS aufgebracht.

25

Beim Plasmaspritzen der graduierten Wärmedämmsschicht werden das Glas-Metall-Pulver und das ZrO_2 -Pulver der Plasmakanone über verschiedene Fördereinheiten zugeführt, wobei am Anfang hauptsächlich Glas-Metall-Pulver zugeführt wird. Im Laufe des Spritzvorganges wird dessen Anteil kontinuierlich reduziert, während die För-

30

dermenge des kubischen Zirkonoxids im gleichen Maße erhöht wird.

5 Die gradierte Wärmedämmsschicht wird so mit einer Dicke von insgesamt ca. 0,3 mm hergestellt.

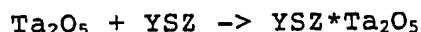
3. Kombination aus Multilayer und graderter Schicht bestehend aus YSZ und Tantal dotiertem YSZ (Ta-YSZ)

10

Zum Plasmaspritzen geeignete YSZ-Pulver und MCrAlY-Pulver (Haftvermittlerschicht-Pulver) sind industriell verfügbar.

15

Es wird TA-YSZ über eine Festkörperreaktion gemäß



20

hergestellt. Die Ausgangspulver werden in einer Kugelmühle unter Ethanol gemahlen und anschließend bei 1400 °C geäugt. Im Anschluss an die bei 1400 °C ablaufende Reaktion wird über Sprühtrocknung ein fließfähiges Pulver erzeugt.

25

Nach Aufbringen der Haftvermittlerschicht auf das Substrat wird zuerst eine YSZ-Schicht gespritzt. Die Dicke beträgt ca. 0,05 bis 0,1 mm. Anschließend wird hierauf eine gradierte Schicht wie in 2) beschrieben bestehend aus YSZ und Ta-YSZ mit einer Dicke von wenigstens 0,1 mm aufgetragen. Schließlich folgt eine Deckschicht aus reinem Ta-YSZ mit einer Dicke von 0,05 - 0,1 mm. Alle drei Lagen werden mittels APS aufgebracht.

Ansprüche

1. Bauteil mit einer Wärmedämmsschicht auf seiner Oberfläche,

5

dadurch gekennzeichnet, dass

- die Wärmedämmsschicht einen unteren und einen oberen Bereich umfasst,
- der untere Bereich sich zwischen dem Bauteil und dem oberen Bereich befindet,
- der untere Bereich ganz oder überwiegend aus YSZ oder einem Glas-Metall-Kompositwerkstoff besteht,
- der obere Bereich ganz oder überwiegend aus einem Werkstoff besteht, der eine stabile Phase bei Temperaturen von 0°C bis wenigstens 1200°C zeigt.

10

2. Bauteil nach Anspruch 1, bei dem der thermische Ausdehnungskoeffizient im unteren Bereich größer ist als der thermische Ausdehnungskoeffizient im oberen Bereich.

15

20

3. Bauteil nach Anspruch 1 oder 2, bei dem sich die Wärmedämmsschicht auf einer Haftvermittlerschicht befindet.

25

30

4. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der untere Bereich durch eine Schicht gebildet ist, die aus YSZ oder aus Glas-Metall-Kompositwerkstoffen besteht.

5. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der untere Bereich durch eine Schicht gebildet ist, die wenigstens 50 μm , bevorzugt wenigstens 100 μm dick ist.
- 5 6. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der obere Bereich durch eine Schicht gebildet ist.
7. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der obere Bereich zumindest überwiegend aus vollstabilisiertem, kubischem Zirkonoxid, aus Oxiden mit Perowskit- oder Pyrochlorstruktur wie z.B. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oder $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, oder dotierten Varianten dieser Werkstoffe besteht.
- 10 8. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Wärmedämmeschicht durch eine graduierte Schicht gebildet ist.
- 15 9. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der obere Bereich wenigstens 0,1 mm dick ist.
- 20 25 10. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der obere Bereich ganz oder überwiegend aus einem Werkstoff besteht, der eine stabile Phase bei Temperaturen bis wenigstens 1300 °C zeigt.
- 30 11. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Wärmedämmung, die durch den oberen Bereich bewirkt wird, größer ist als die Wärmedämmung, die durch den unteren Bereich

bewirkt wird.

12. Verwendung eines Bauteils nach einem der
vorhergehenden Ansprüche bei Temperaturen oberhalb
5 von 1200°C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/EP 01/01235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C28/00 C23C4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 03, 29 March 1996 (1996-03-29) & JP 07 292453 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 7 November 1995 (1995-11-07) abstract ---	1, 3, 4, 6, 11
X	CH 521 228 A (MONTECATINI EDISON) 15 April 1972 (1972-04-15) claims I,1,2,4,7,9 ---	1-6,9-12
A	FR 1 393 475 A (L. DESMARQUEST ET CIE) 7 July 1965 (1965-07-07) claims 1,2,7; examples 1,2 ---	1-3,6,8
A	EP 0 765 951 A (UNITED TECHNOLOGIES) 2 April 1997 (1997-04-02) claims 1-17; figure 2; example 1 ---	1,3-9 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2001

Date of mailing of the international search report

28/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte lational Application No

PCT/EP 01/01235

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 937 787 A (UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION) 25 August 1999 (1999-08-25) column 4, line 3 - line 47; claims 1,2; figure 1 ---	1,3-6,9
A	FR 1 500 175 A (MONTECATINI EDISON) 18 January 1968 (1968-01-18) page 4, column 2, paragraph 4; claims 1-3; figures 2A,4A ---	1,3-12
A	EP 0 223 104 A (DEUTSCHE FOSCHUNGS-UND VERSUCHSANSTALT FUR LUFT -UND RAUMFAHRT) 27 May 1987 (1987-05-27) page 2, column 2, line 40 - line 49 page 3, column 3, line 37 -column 4, line 54; claims 1-10 ---	1,3,5,6, 9,12
A	US 5 741 596 A (RAYMOND P. SKOWRONSKI) 21 April 1998 (1998-04-21) column 2, line 20 - line 27; claims 1-20 ---	1,3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 095 (C-573), 6 March 1989 (1989-03-06) & JP 63 274751 A (TOYOTA MOTOR CORP), 11 November 1988 (1988-11-11) abstract ---	1,3,6,8
A	EP 0 935 010 A (PYROGENESIS) 11 August 1999 (1999-08-11) claims 1-7 ---	1,3-6,8, 9
A	WO 96 31687 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 10 October 1996 (1996-10-10) page 1 -page 2, line 15; claims 1-17 ---	1,4
A	EP 0 783 043 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 9 July 1997 (1997-07-09) page 4, line 3 -page 5, line 11; claims 1-9; figure 2 ---	1,3-6,9
A	EP 0 905 280 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 31 March 1999 (1999-03-31) page 5, column 7, line 7 - line 19; claims 1,3,10 -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01235

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 07292453	A	07-11-1995	NONE		
CH 521228	A	15-04-1972	DE 1646741 A		16-09-1971
			FR 1536493 A		
			GB 1199483 A		22-07-1970
			NL 6709949 A		23-01-1968
			SE 343049 B		28-02-1972
FR 1393475	A	07-07-1965	NONE		
EP 765951	A	02-04-1997	US 6102656 A		15-08-2000
			DE 69611138 D		11-01-2001
			ES 2153941 T		16-03-2001
			JP 9133006 A		20-05-1997
			US 5705231 A		06-01-1998
			US 5780171 A		14-07-1998
EP 937787	A	25-08-1999	US 6060177 A		09-05-2000
			JP 3051395 B		12-06-2000
			JP 11310885 A		09-11-1999
FR 1500175	A	18-01-1968	NONE		
EP 223104	A	27-05-1987	DE 3538390 A		30-04-1987
US 5741596	A	21-04-1998	NONE		
JP 63274751	A	11-11-1988	JP 1819749 C		27-01-1994
			JP 5027706 B		22-04-1993
EP 935010	A	11-08-1999	US 6045928 A		04-04-2000
WO 9631687	A	10-10-1996	CH 690856 A		15-02-2001
			DE 19680259 T		19-06-1997
			JP 10502133 T		24-02-1998
			US 5871820 A		16-02-1999
			US 5851678 A		22-12-1998
EP 783043	A	09-07-1997	US 5683825 A		04-11-1997
			DE 69607449 D		04-05-2000
			DE 69607449 T		26-10-2000
			JP 9279364 A		28-10-1997
EP 905280	A	31-03-1999	US 5912087 A		15-06-1999
			JP 11124691 A		11-05-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01235

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C23C28/00 C23C4/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 03, 29. März 1996 (1996-03-29) & JP 07 292453 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 7. November 1995 (1995-11-07) Zusammenfassung ---	1,3,4,6, 11
X	CH 521 228 A (MONTECATINI EDISON) 15. April 1972 (1972-04-15) Ansprüche I,1,2,4,7,9 ---	1-6,9-12
A	FR 1 393 475 A (L. DESMARQUEST ET CIE) 7. Juli 1965 (1965-07-07) Ansprüche 1,2,7; Beispiele 1,2 ---	1-3,6,8
A	EP 0 765 951 A (UNITED TECHNOLOGIES) 2. April 1997 (1997-04-02) Ansprüche 1-17; Abbildung 2; Beispiel 1 ---	1,3-9
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

17. Mai 2001

28/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elsen, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01235

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 937 787 A (UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION) 25. August 1999 (1999-08-25) Spalte 4, Zeile 3 – Zeile 47; Ansprüche 1,2; Abbildung 1 ---	1,3-6,9
A	FR 1 500 175 A (MONTECATINI EDISON) 18. Januar 1968 (1968-01-18) Seite 4, Spalte 2, Absatz 4; Ansprüche 1-3; Abbildungen 2A, 4A ---	1,3-12
A	EP 0 223 104 A (DEUTSCHE FOSCHUNGS-UND VERSUCHSANSTALT FÜR LUFT -UND RAUMFAHRT) 27. Mai 1987 (1987-05-27) Seite 2, Spalte 2, Zeile 40 – Zeile 49 Seite 3, Spalte 3, Zeile 37 – Spalte 4, Zeile 54; Ansprüche 1-10 ---	1,3,5,6, 9,12
A	US 5 741 596 A (RAYMOND P. SKOWRONSKI) 21. April 1998 (1998-04-21) Spalte 2, Zeile 20 – Zeile 27; Ansprüche 1-20 ---	1,3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 095 (C-573), 6. März 1989 (1989-03-06) & JP 63 274751 A (TOYOTA MOTOR CORP), 11. November 1988 (1988-11-11) Zusammenfassung ---	1,3,6,8
A	EP 0 935 010 A (PYROGENESIS) 11. August 1999 (1999-08-11) Ansprüche 1-7 ---	1,3-6,8, 9
A	WO 96 31687 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 10. Oktober 1996 (1996-10-10) Seite 1 –Seite 2, Zeile 15; Ansprüche 1-17 ---	1,4
A	EP 0 783 043 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 9. Juli 1997 (1997-07-09) Seite 4, Zeile 3 –Seite 5, Zeile 11; Ansprüche 1-9; Abbildung 2 ---	1,3-6,9
A	EP 0 905 280 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 31. März 1999 (1999-03-31) Seite 5, Spalte 7, Zeile 7 – Zeile 19; Ansprüche 1,3,10 ---	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01235

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 07292453	A	07-11-1995	KEINE		
CH 521228	A	15-04-1972	DE	1646741 A	16-09-1971
			FR	1536493 A	
			GB	1199483 A	22-07-1970
			NL	6709949 A	23-01-1968
			SE	343049 B	28-02-1972
FR 1393475	A	07-07-1965	KEINE		
EP 765951	A	02-04-1997	US	6102656 A	15-08-2000
			DE	69611138 D	11-01-2001
			ES	2153941 T	16-03-2001
			JP	9133006 A	20-05-1997
			US	5705231 A	06-01-1998
			US	5780171 A	14-07-1998
EP 937787	A	25-08-1999	US	6060177 A	09-05-2000
			JP	3051395 B	12-06-2000
			JP	11310885 A	09-11-1999
FR 1500175	A	18-01-1968	KEINE		
EP 223104	A	27-05-1987	DE	3538390 A	30-04-1987
US 5741596	A	21-04-1998	KEINE		
JP 63274751	A	11-11-1988	JP	1819749 C	27-01-1994
			JP	5027706 B	22-04-1993
EP 935010	A	11-08-1999	US	6045928 A	04-04-2000
WO 9631687	A	10-10-1996	CH	690856 A	15-02-2001
			DE	19680259 T	19-06-1997
			JP	10502133 T	24-02-1998
			US	5871820 A	16-02-1999
			US	5851678 A	22-12-1998
EP 783043	A	09-07-1997	US	5683825 A	04-11-1997
			DE	69607449 D	04-05-2000
			DE	69607449 T	26-10-2000
			JP	9279364 A	28-10-1997
EP 905280	A	31-03-1999	US	5912087 A	15-06-1999
			JP	11124691 A	11-05-1999